

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-249250
(43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 10-069325 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 04.03.1998 (72)Inventor : KUNO KOICHI
OKAMURA HISASHI

(54) PHOTORESISTIVE HEAT-DEVELOPED MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide photosensitive heat-developed material of little unevenness of heat developing and excellent color tone and image keeping quality.

SOLUTION: This photosensitive heat-developed material is so formed that maximum optical density in a photographic characteristic curve is 3.0 and that gamma value in optical density 1, 2 is 2.5 or less. A main binder of a photosensitive layer is a polymer with equilibrium moisture content at 25° C 60% RH being 2 wt.% or less, and the photosensitive layer is formed using a coating solution with water accounting for 30 wt.% or more of a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-249250

(43)公開日 平成11年(1999)9月17日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G03C 1/498

G03C 1/498

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全17頁)

(21)出願番号 特願平10-69325

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成10年(1998)3月4日

(72)発明者 久野 恒一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 岡村 寿

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54)【発明の名称】感光性熱現像材料

(57)【要約】

【課題】 热現像ムラが少なく、色調および画像保存性
に優れた感光性熱現像材料を提供する。

【解決手段】 写真特性曲線での最大光学濃度を3.0
とし、光学濃度1.2におけるガンマ値を2.5以下と
した感光性熱現像材料とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも感光性銀塩、有機銀塩、還元剤およびバインダーを有し、前記感光性銀塩を含む少なくとも 1 層の感光性層を有する感光性熱現像材料において、

露光し、熱現像処理して得られる写真特性曲線（光学濃度を露光エネルギーの常用対数に対してプロットした曲線）での最大光学濃度が 3.0 以上であり、かつ光学濃度 1.2 におけるガンマ値が 2.5 以下であることを特徴とする感光性熱現像材料。

【請求項 2】 感光性層の主バインダーが、25°C 60% RH での平衡含水率が 2 重量% 以下のポリマーであり、かつ前記感光性層が、溶媒の 30 重量% 以上が水である塗布液を用いて形成される請求項 1 に記載の感光性熱現像感光材料。

【請求項 3】 同一感光性層が、実効感度の異なる感光性銀塩を少なくとも 2 種類含む請求項 1 または 2 に記載の感光性熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感光性ハロゲン化銀を含有する感光性熱現像材料に関するものであり、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージヤー用写真感光材料（以下 L1 感材という）に関し、さらに詳しくは、熱現像機を用いて処理するときに良好な銀色調を有し、さらに熱現像によるムラが少なく、高鮮鋭な画質が得られ、画像の経時による変化の少ない L1 感材を含む片面感光性写真感材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージヤーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の感光性熱現像材料に関する技術が必要とされている。これら感光性熱現像材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】 一般にこのような感光性熱現像材料に要求される特性としては、医療診断用およびその他の写真技術用途として充分な感度、コントラスト、鮮鋭度のような一般的な写真特性は勿論であるが、露光あるいは現像に起因する濃度変動がないこと、また得られた画像が経時劣化しないことなども重要である。

【0004】 このような要求に対して、例えば特開平 4-358144 号に記載されているような、ハロゲン化銀へのイリジウム化合物の含有による高照度相反則不軌の防止や、特開平 7-341432 号に記載されているメルカブト化合物の超増感効果による分光感度の上昇が

知られている。これら従来知見は一般的な写真特性（例えば感度）を高めることが目的であり、感光性熱現像材料の単位面積当たりの写真特性の変化や銀画像の経時による劣化の改良に関する知見はきわめて少ないので現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、医療診断用および写真技術用途の感光性熱現像材料として、画像濃度が高く、色調が良好であるなど、優れた性能を有する感光性熱現像材料を提供することであり、熱現像ムラが少ないなど、露光、現像された感材の単位面積当たりの写真特性の変化が少ない感光性熱現像材料を提供することであり、さらには得られた銀画像が長期経時においても劣化しない感光性熱現像材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この課題は、下記の本発明によって達成された。

（1） 支持体上に少なくとも感光性銀塩、有機銀塩、

20 還元剤およびバインダーを有し、前記感光性銀塩を含む少なくとも 1 層の感光性層を有する感光性熱現像材料において、露光し、熱現像処理して得られる写真特性曲線（光学濃度を露光エネルギーの常用対数に対してプロットした曲線）での最大光学濃度が 3.0 以上であり、かつ光学濃度 1.2 におけるガンマ値が 2.5 以下であることを特徴とする感光性熱現像材料。

（2） 感光性層の主バインダーが、25°C 60% RH での平衡含水率が 2 重量% 以下のポリマーであり、かつ前記感光性層が、溶媒の 30 重量% 以上が水である塗布液を用いて形成される上記（1）に記載の感光性熱現像感光材料。

（3） 同一感光性層が、実効感度の異なる感光性銀塩を少なくとも 2 種類含む上記（1）または（2）に記載の感光性熱現像感光材料。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明の感光性熱現像材料は、感光性銀塩、有機銀塩（好ましくは有機酸銀）、還元剤およびバインダーを含有するものであり、支持体上に少なくとも 1 層の感

40 光性銀塩（好ましくは、感光性銀塩に加えてさらに有機銀塩）を含有する感光性層を有する。このような感光性熱現像材料は写真特性曲線での最大光学濃度（D_{max}）が 3.0 以上であり、好ましくは 3.0 以上 5.0 以下である。また光学濃度 1.2 におけるガンマ値は 2.5 以下であり、好ましくは 1.0 以上 2.5 以下である。

【0008】 本発明において、写真特性曲線とは、露光エネルギーである露光量の常用対数（log E）を横軸にとり、光学濃度、すなわち散乱光写真濃度（D）を横軸に 50 とて両者の関係を表した D-log E 曲線のことである。

またガンマ (G) 値とは、特性曲線上の光学濃度 $D = 1.2$ における接線の傾き (この接線と横軸のなす角を θ とするときの $\tan \theta$) のことである。また、本発明において上記特性曲線は、感光性熱現像材料を使用するレーザー光源により露光し、適正な現像を行って得たものである。

【0009】写真特性曲線での最大光学濃度およびガンマ (G) 値が画像の鮮鋭度やコントラスト等の画像品質に影響を与えることは周知である。したがって、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージヤー用写真感光材料 (L1感材) に必要な画質にするために最大光学濃度やガンマ (G) 値を調整することは従来より行われている。しかしながら、これらの特性値が、熱現像時における濃度ムラや熱現像処理後の画像の変化に影響を与えることは知られていなかった。

【0010】本発明者はこの相関関係に気がつき検討した結果、写真特性曲線での最大光学濃度を 3.0 以上、またかつ光学濃度 1.2 におけるガンマ値を 2.5 以下に設定することで、レーザー・イメージセッターまたは L1 感材に必要な画質を有し、さらに熱現像時の濃度ムラや熱現像後の画像濃度や色調の変化のような、感光性熱現像材料の単位面積当たりの写真特性の変化や画像劣化が著しく良化することを見出した。これに対し、最大光学濃度が 3.0 未満となると画像濃度が不足して良好な画質の画像が得られず、光学濃度 1.2 におけるガンマ値が 2.5 をこえると色調が悪化し、熱現像ムラが生じ、保存による色調変化が生じやすくなる。

【0011】本発明において特性曲線を変化させるために感光性銀塩であるハロゲン化銀として、実効感度の異なるものを適当な量混合し添加する方法等が挙げられる。ここで、実効感度とは、実際に使用されるレーザー光源により露光し、現像処理を行った時、ある規準となる光学濃度を得るために必要な露光量の逆数をいう。

【0012】ハロゲン化銀の感度を変化させるためには、例えばハロゲン化銀の平均粒子サイズを変える、化学増感の方法や熟成程度を変化させる、またはハロゲン化銀に吸着させる分光増感色素の種類や添加量を変化させる、等があり、感度を変化させるためにはどのような方法を用いてもかまわない。

【0013】本発明の感光性熱現像感光材料 (以下「感材」ともいう。) は、支持体の少なくとも一方の面に感光性銀塩として感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層を有するものであり、本発明の感光性層の主バインダーは、水系溶媒 (水溶媒) に可溶または分散可能で、25℃ 60%RH における平衡含水率が 2 重量% (wt%) 以下のポリマー (以降「本発明のポリマー」という。) であることが好ましい。

【0014】本発明において、上記のようなポリマーを用いることによって、30 重量% 以上の水を含有する水系溶媒を塗布溶媒に用いた感光性層の塗設が可能とな

り、有機溶剤を用いた塗布に比べ、環境面、コスト面で有利となる。

【0015】ここでいう本発明のポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に 70 重量% 以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0016】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0017】本発明でいう「25℃ 60%RH における平衡含水率」とは、25℃ 60%RH の霧囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 W_1 と 25℃ で絶乾状態にあるポリマーの重量 W_2 を用いて以下のように表すことができる。

$$25^\circ\text{C} 60\% \text{RH} \text{ における平衡含水率} = \{ (W_1 - W_2) / W_2 \} \times 100 \text{ (重量\%)} \quad 20$$

【0018】含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座 14、高分子材料試験法 (高分子学会編、地人書館) を参考にすることができる。実際の測定は後記実施例に示すようにして行うことができる。

【0019】本発明のポリマーは、前述の水系溶媒に可溶または分散可能で 25℃ 60%RH における平衡含水率が 2 重量% 以下であれば特に制限はない。これらのポリマーのうち、水系溶媒に分散可能なポリマーは特に好ましい。

【0020】本発明のポリマーの 25℃ 60%RH における平衡含水率は 2 重量% 以下であることが好ましいが、より好ましくは 0.01 重量% 以上 1.5 重量% 以下、さらに好ましくは 0.02 重量% 以上 1 重量% 以下が望ましい。

【0021】本発明において好ましい態様としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂 (例えば SBR 樹脂)、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい。ポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2 種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で 5000 ~ 1000000 が好ましく、より好ましくは 10000 ~ 200000 がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0022】本発明のポリマーとしてはこれらのポリマ

ーが水系分散媒に分散したものである。ここで水系とは、組成の30重量%以上が水である分散媒をいう。分散状態としては乳化分散したもの、ミセル分散したもの、更に分子中に親水性部位を持ったポリマーを分子状態で分散したものなど、どのようなものでもよいが、これらのうちでラテックスが特に好ましい。

【0023】ここでいうポリマーラテックスとは水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。

【0024】なお、本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稻垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聰一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。

【0025】分散粒子の平均粒径は1~50000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はない。

【0026】好ましいポリマーの具体例としては以下のものを挙げることができる。

【0027】P-1 ; -MMA₁₁ - EA₁₁ - MAA₁₁ - のラテックス (分子量37000)

P-2 ; -MMA₁₁ - 2EHA₁₁ - St - AA₁₁ - のラテックス (分子量40000)

P-3 ; -St₁₁ - Bu₁₁ - AA₁₁ - のラテックス (分子量60000)

P-4 ; -St₁₁ - Bu₁₁ - DV₁₁ - MAA₁₁ - のラテックス (分子量150000)

P-5 ; -VC₁₁ - MMA₁₁ - EA₁₁ - AN₁₁ - AA₁₁ - のラテックス (分子量80000)

P-6 ; -VDC₁₁ - MMA₁₁ - EA₁₁ - MAA₁₁ - のラテックス (分子量67000)

P-7 ; -Et₁₁ - MAA₁₁ - のラテックス (分子量12000)

【0028】上記構造の略号は以下のモノマーから誘導される構成単位を表す。MMA ; メチルメタクリレート、EA ; エチルアクリレート、MAA ; メタクリル酸、2EHA ; 2エチルヘキシルアクリレート、St ; スチレン、Bu ; プタジエン、AA ; アクリル酸、DV₁₁ ; ジビニルベンゼン、VC ; 塩化ビニル、AN ; アクリロニトリル、VDC ; 塩化ビニリデン、Et ; エチレン。また、数値はwt%であり、分子量は数平均分子量である。

【0029】以上に記載したポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂

の例としては、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂の例としては、G351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502、L513(以上旭化成工業(株)製)など、オレフィン樹脂の例としては、ケミバールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。

【0030】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5、より好ましくは50:50~90:10であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99重量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0031】本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3、P-4、市販品であるLACSTAR 3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

【0032】本発明の感光性層における主バインダーとは、感光性層における全バインダーの50wt%以上、より好ましくは70wt%以上が本発明のポリマーであることをいう。

【0033】これらのバインダーは本発明のポリマーを単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。本発明の感材の感光性層(乳剤層)には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は感光性層の全バインダーの30重量%以下、より好ましくは20重量%以下が好ましい。

【0034】本発明の感光性層のバインダーの量は(全バインダー)/(ハロゲン化銀)の重量比が400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。

【0035】本発明の感光性熱現像材料の乳剤層の塗布液の溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す)は、水を30重量%以上含む水系溶媒である。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアル

ルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの任意の水混和性の有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水の含有率は50重量%以上、より好ましくは70重量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5(数値は重量%)などがある。

【0036】本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28)長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5~70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脑酸銀、これらの混合物などを含む。

【0037】メルカブト基またはチオニ基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカブト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカブトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカブト-5-アミノチアジアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカブトトリアジンの銀塩、2-メルカブトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカブトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオニ化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例え

ばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許4,761,361号および同第4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

【0038】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸0.01μm以上0.20μm以下、長軸0.10μm以上5.0μm以下が好ましく、短軸0.01μm以上0.15μm以下、長軸0.10μm以上4.0μm以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0039】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0040】本発明に用いることのできる有機銀塩は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法が用いられる。有機銀塩を固体微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル)を用い、機械的に分散することができる。

【0041】有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ベクチン酸などのアニオニ性ポリマー、特開昭52-92716号、W088/04794号など

に記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、あるいはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【 0 0 4 2 】 分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【 0 0 4 3 】 機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【 0 0 4 4 】 調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【 0 0 4 5 】 本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、感材1m²当たりの塗布量で示して0.1～5g/m²が好ましく、さらに好ましくは1～3g/m²である。

【 0 0 4 6 】 本発明における感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20μm以下、より好ましくは0.01μm以上0.15μm以下、更に好ましくは0.02μm以上0.12μm以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【 0 0 4 7 】 ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましく

は100:1～2:1、より好ましくは50:1～3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、使用する分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani; J.Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀のいずれであっても良いが、本発明においては臭化銀、あるいはヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。特に好ましくはヨウ臭化銀であり、ヨウ化銀含有率は0.1モル%以上40モル%以下が好ましく、0.1モル%以上20モル%以下がより好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。

【 0 0 4 8 】 本発明で、ハロゲン化銀粒子形成後、粒子形成と異なるハロゲンの水溶性ハロゲン化物を添加して粒子表面のハロゲン変換を行うことは好ましく用いられる。

【 0 0 4 9 】 本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、コバルト、水銀または鉄から選ばれる金属の錯体を少なくとも一種含有することが好ましい。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1ナノモルから1ミリモルの範囲が好ましく、10ナノモルから100マイクロモルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。コバルト、鉄の化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体の含有量は均一でも、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【 0 0 5 0 】 感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【 0 0 5 1 】 本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる

る。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えばジアシリルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシリルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P=Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネット、硫化金、金セレナイト、あるいは米国特許2,448,060号、英国特許618,061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルфин酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0052】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。

【0053】本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので有ればいかなるものでも良い。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item 6431V-A項(1978年12月p.23)、同Item 1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージヤー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0054】赤色光への分光増感の例としては、He-Ne

レーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0055】750~1400 nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンオニン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0056】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-13863号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、米国特許5,541,054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、6-301141号、米国特許5,441,899号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-214846号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-59381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許1,467,638号、米国特許5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

【0057】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0058】これらの増感色素は単独に用いてもよく、

2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質は Research Disclosure 176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0059】本発明に用いられる増感色素は2種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加するには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセロソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0060】また、米国特許3,469,987号明細書等に開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等に開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3,822,135号、同4,006,025号明細書等に開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号に開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0061】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または/および脱塩前の時期、脱塩工程中および/または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の明

細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0062】増感色素の添加時期は上記のどこで添加しても良いが、好ましくはハロゲン化銀粒子形成後、水系溶媒の塗布液にハロゲン化銀を添加する前までの間に添加することが好ましい。また本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり10⁻¹~1モルが好ましく、10⁻¹~10⁻¹モルがさらに好ましい。

【0063】有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であつてよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5~50% (モル) 含まれることが好ましく、10~40% (モル) で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10~50% (モル) と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであつてもよい。

【0064】有機銀塩を利用した感光性熱現像材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,667,958号、同3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独国特許2,321,328号、欧州特許692,732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアシンなどのアシン；2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ビペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチル

フェニルヒドラジンの組合せなど) ; フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸および β -アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸; アジンヒスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど) ; エチル- α -シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル- α -シアノフェニルアセテートなどの α -シアノフェニル酢酸誘導体; 2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチル、6,6-ジブロモ-2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス- β -ナフトール; ビス- β -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ; 3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン; ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロビペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン; 2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤; 2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど; 2,2-ジメチル-7-1-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン; 2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロビリジンなどの1,4-ジヒドロビリジン; ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-1-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-1-ブチル-6-メチルフェノール)、1,1,-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど); アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど); ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン; 3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン; クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0065】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0066】画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モル当たりの0.1~50% (モル) の量含まれることが好ましく、0.5~20% (モル) 含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように

誘導化されたいわゆるブレカーサーであってもよい。

【0067】有機銀塩を利用した感光性熱現像材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英國特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド; スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド; ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド); コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート); 3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカブトビリミジン、3-メルカブト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカブタン; N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド); ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリプロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール)); ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン; フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体; フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ; フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体; フタラジンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ; キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体; 色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム

ム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザベンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカブト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザベンタレン、および1,4-ジ(α-クロロフェニル)-3,6-ジメルカブト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザベンタレン)などがある。

【0068】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0069】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許2,131,038号および同2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許2,886,437号および同2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許3,235,652号に記載のスルホカテコール、英國特許623,448号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許4,108,665号および同4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許4,128,557号および同4,137,079号、同4,138,365号および同4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

【0070】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許5,340,712号、同5,369,000号、同5,464,737号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0071】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固

体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0072】本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは1ナノモル～1ミリモル、さらに好ましくは10ナノモル～100マイクロモルの範囲である。

【0073】本発明における感光性熱現像材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有しても良い。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939号、同4,152,160号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は感光性熱現像材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり1マイクロモル以上2モル以下が好ましく、1ミリモル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0074】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカブト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0075】本発明にメルカブト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の空素、イオウ、酸素、セレンイウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、これらの基中の複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例え

ば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものをしてよい。メルカブト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカブトベンズイミダゾール、2-メルカブトベンズオキサゾール、2-メルカブトベンゾチアゾール、2-メルカブト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカブトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカブト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカブトイミダゾール、1-エチル-2-メルカブトベンズイミダゾール、2-メルカブトキノリン、8-メルカブトプリン、2-メルカブト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカブトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカブト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカブト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカブトピリミジン、2-メルカブトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカブトピリミジン、2-メルカブト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカブト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカブト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0076】これらのメルカブト化合物の添加量としては乳剤層中に銀1モル当たり0.001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.01~0.3モルの量である。

【0077】本発明における感光性層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許2,588,765号および同3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許955,061号に記載のシリコーン樹脂などを用いることができる。

【0078】本発明にはヒドラジン誘導体を使用しても良い。本発明にヒドラジン誘導体を使用する場合は、特願平6-47961号に記載の一般式(I)の化合物が用いられる。具体的には、同明細書に記載のI-1~I-53で表される化合物が用いられる。

【0079】また下記のヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。

【0080】特公平6-77138号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~18頁に記載のI~38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1~化合物4-10、28頁~36頁に記載の化合物5-1~5-42、および39頁、40頁に記載の化合

物6-1~化合物6-7、特開平6-289520号に記載の一般式(I)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~7頁に記載の化合物I-1)~I-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁~19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁~5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~10頁に記載の化合物I-1~I-38。特開平7-7783号に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的には同公報10頁~27頁に記載の化合物II-1~II-102。特開平7-104426号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~15頁に記載の化合物H-1~H-44。特願平7-191007号に記載のヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)、一般式(E)、一般式(F)で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の化合物N-1~N-3

20 0。特願平7-191007号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の化合物D-1~D-55。

【0081】本発明にヒドラジン系造核剤を使用する場合は、適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパンノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。

【0082】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクロレジルfosフエ

30 ート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0083】本発明にヒドラジン系造核剤を使用する場合は、支持体に対してハロゲン化銀乳剤層側のハロゲン化銀乳剤層(感光性層)あるいは他の親水性コロイド層

40 のどの層に添加してもよいが、ハロゲン化銀乳剤層あるいはそれに隣接する親水性コロイド層に添加することが好ましい。

【0084】本発明の造核剤添加量はハロゲン化銀1モルに対し1マイクロモル~10ミリモルが好ましく、10マイクロモル~5ミリモルがより好ましく、20マイクロモル~5ミリモルが最も好ましい。

【0085】本発明における感光性熱現像材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層としては、いかなる付着防止材料を50 使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワック

ス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート、ゼラチン、多糖類やこれらの混合物などがある。

【0086】本発明における乳剤層または乳剤層の保護層には、米国特許3,253,921号、同2,274,782号、同2,527,583号および同2,956,879号に記載されているような光吸收物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が0.1~3が好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

【0087】本発明における乳剤層または乳剤層の保護層には、艶消剤、例えばデンブン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許2,992,101号および同2,701,245号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が200秒以上10000秒以下が好ましく、特に300秒以上10000秒以下が好ましい。

【0088】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上の1またはそれ以上の層に含有される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、還元剤(現像剤)およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む单一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。また、有機銀塩を含む第1乳剤層、他の成分を単独に含むか両層に分配させた第2層、さらに保護トップコートを含んでなる三層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色について上記二層の組合せを含んでよく、また、米国特許4,708,928号に記載されているように单一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許4,460,681号に記載されているように、各乳剤層(感光性層)の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0089】本発明の感光性層には色調改良、イラジーション防止の観点から各種染料を用いることができる。本発明の感光性層に用いる染料としてはいかなるものでもよいが、例えばピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチソ染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染

料としてはアントラキノン染料(例えば特開平5-341441号記載の化合物1~9、特開平5-165147号記載の化合物3-6~18および3-23~38など)、アゾメチソ染料(特開平5-341441号記載の化合物17~47など)、インドアニリン染料(例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など)およびアゾ染料(特開平5-341441号記載の化合物10~16)が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に感材1m²当たり1マイクログラム以上1グラム以下の範囲で用いることが好ましい。

【0090】本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0091】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、このような染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0092】本発明における感光性熱現像材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層(乳剤層)を有し、他方の側にバック層(バックリング層)を有する、いわゆる片面感光性熱現像材料であることが好ましい。

【0093】本発明において片面感光性熱現像材料は、搬送性改良のためにマット剤を添加しても良い。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号、同

2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状特に限定ではなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては0.1 μ m～30 μ mの粒径のものを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は塗膜のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0094】本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が250秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは180秒以下50秒以上である。

【0095】本発明において、マット剤は感光性熱現像材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0096】本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルビロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセ

タル)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール)、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0097】本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、10さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。

【0098】米国特許4,460,681号および同4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を本発明の感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

20 【0099】本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0100】本発明には塗布性、帶電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,380,644号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

40 【0101】本発明に用いられる溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック(オーム社、1994年刊)などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40℃以上180℃以下のものが好ましい。

【0102】本発明の溶剤の例としてはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソブロノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーカルオロベンゼン、キシレン、 α -ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチ

ルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルトン、バーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

【0103】本発明における熱現像用写真乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、パライタおよび/または部分的にアセチル化された α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10の α -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

【0104】本発明における感光性熱現像材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許2,861,056号および同3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許3,428,451号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0105】本発明における感光性熱現像材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英國特許1,326,889号、米国特許3,432,300号、同3,698,909号、同3,574,627号、同3,573,050号、同3,764,337号および同4,042,394号に例示されている。

【0106】本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許2,761,791号および英國特許837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0107】本発明における感光性熱現像材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の感材はその感材一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感材とならないことが好ましい。

【0108】本発明の感光性熱現像材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光性熱現像材料を昇温して現像される。好ましい現像

温度としては80~250°Cであり、さらに好ましくは100~140°Cである。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましい。

【0109】本発明の感光性熱現像材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0110】本発明の感光性熱現像材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を感光性熱現像材料に対して斜めに入光させる技術や、W095/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0111】本発明の感光性熱現像材料を露光するにはSPIE vol.169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043号、W095/31754号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることができる。

【0112】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0113】実施例 1

(1) ハロゲン化銀乳剤の調製

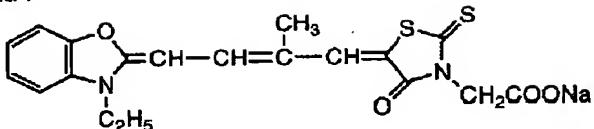
(ハロゲン化銀粒子Aの調製) 水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度40°CにてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウム水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gを含む水溶液476mlと六塩化イリジウム酸二カリウムを8 μ モル/リットルと臭化カリウムを1モル/リットルで含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をし、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.0に調整した。得られた粒子は平均粒子サイズ0.07 μ m、投影面積直径の変動係数8%、(100)面比率86%の立方体粒子であった。

【0114】調製したハロゲン化銀粒子Aに対し温度を60°Cに昇温して、銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85 μ モルと2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルジフェニルfosfinセレニドを11 μ モル、2 μ モルの下記テルル化合物I、塩化金酸3.3 μ モル、チオシアン酸230 μ モルを添加し、120分間熟成した。

【0115】その後温度を50°Cに変更して、下記増感色素Aをハロゲン化銀に対して 2.5×10^{-4} モル、下記化合物Bを 4×10^{-3} モル攪拌しながら添加し30分後30°Cに急速してハロゲン化銀粒子Aの調製を終了した。

【0116】

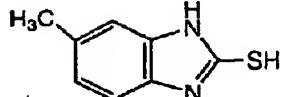
増感色素A



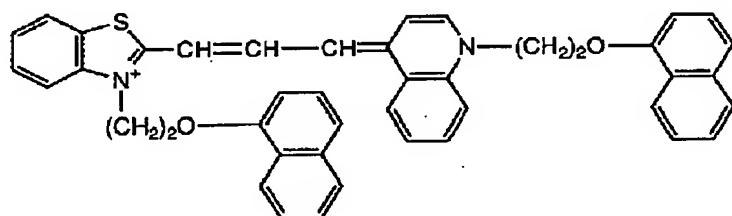
【0117】

【化2】

化合物B



【0118】 (ハロゲン化銀粒子Bの調製) ハロゲン化銀粒子形成時の温度を40℃から32℃に変更した以外はハロゲン化銀粒子Aと同様に粒子形成を行い、最終的に平均粒子サイズ0.045μm、投影面積直径の変動係数15%、(100)面比率80%の立方体粒子を得
増感色素C



【化1】

た。得られた粒子をハロゲン化銀乳剤Aと同様に化学増感を行い、増感色素Aおよび化合物Bを添加しハロゲン化銀Bの調製を終了した。

10 【0119】 (ハロゲン化銀粒子Cの調製) ハロゲン化銀粒子形成後添加する増感色素を下記増感色素Cに、また添加量をハロゲン化銀1モル当たり 6.5×10^{-4} モルに変更した以外はハロゲン化銀乳剤Aと同様の方法により、ハロゲン化銀乳剤Cを調製した。

【0120】

【化3】

【0121】 ハロゲン化銀粒子A、B、Cの実効感度は、後記の塗布サンプルNo. 1、2、8に対し、後記の写真性能評価と同様の処理を行って得られた特性曲線より求めた。感度はサンプルNo. 1の感度を100とした相対感度で表示した場合、ハロゲン化銀粒子Aが100、ハロゲン化銀粒子Bが41、ハロゲン化銀粒子Cが40であった。

【0122】 (2) 有機酸銀微結晶分散物の調製
ベヘン酸40g、ステアリン酸7.3g、水400mlを温度90℃で15分間攪拌し、1N-NaOH200mlを15分間かけて添加し、1Nの硝酸水溶液61mlを添加して50℃に降温した。次に1N硝酸水溶液124mlを2分間かけて添加し、そのまま30分間攪拌した。その後、吸引濾過で固体分を濾別し、濾水の伝導度 $30 \mu S/cm$ になるまで固体分を水洗した。こうして得られた固体分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固体分34.8g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール12gおよび水150ml添加し、良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ840g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4G サンドグラインダーミル: アイメックス(株)製)にて5時間分散し、電子顕微鏡観察により平均短径0.04μm、平均長径0.8μm、投影

面積変動係数30%の針状粒子である有機酸銀の微結晶分散物の調製を終了した。

30 【0123】 (3) 素材固体微粒子分散物の調製
テトラクロロフタル酸、4-メチルフタル酸、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン、フタラジン、トリブロモメチルフェニルスルホンについて固体微粒子分散物を調製した。テトラクロロフタル酸に対し、ヒドロキシプロビルメチルセルロース0.81gと水94.2mlとを添加して良く攪拌してスラリーとして10時間放置した。その後、平均直径0.5mmのジルコニア製ビーズを100g用意し、スラリーと一緒にベッセルに入れ、有機酸銀微結晶分散物の調製に用いたものと同じ分散機で5時間分散してテトラクロロフタル酸の固体微粒子分散液を得た。粒子径は70重量%が1.0μm以下であった。その他の素材については適宜分散剤の使用量、および所望の平均粒子径を得るために分散時間を変更し、それぞれの素材について固体微粒子分散液を得た。

40 【0124】 (4) 乳剤層塗布液の調製
ポリマーラテックスとしてラックスター3307B(大日本インキ化学工業(株)製; SBRラテックス)500gに対して、先に調製した有機銀微結晶分散物(銀1モル相当)

を添加し、良く攪拌しながら以下の素材を添加して乳剤塗布液とした。

ハロゲン化銀粒子	ハロゲン化銀10モル%／有機酸銀相当
テトラクロロフタル酸	10 g
1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-ト	
リメチルヘキサン	98 g
フタラジン	9.2 g
トリブロモメチルフェニルスルホン	12 g
4-メチルフタル酸	14 g

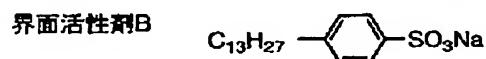
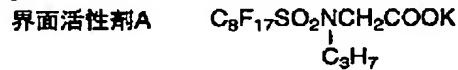
【0126】なお、ラックスター3307Bはスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスであり、分散粒子の平均粒径は0.1~0.15μm程度である。また、後述のようにして求めた平衡含水率は0.6重量%であった。

【0127】またハロゲン化銀粒子は、表1に示すように、ハロゲン化銀粒子A、B、C単独、あるいはそれらをミックスし、階調調整したものを、トータルのハロゲン化銀量が有機酸銀1モル当たり10モル%になる量添加した。

【0128】(5) 乳剤面保護層塗布液の調製
イナートゼラチン10gに対し、下記界面活性剤Aを0.26g、下記界面活性剤Bを0.09g、シリカ微粒子(平均粒径サイズ2.5μm)0.9g、1, 2-(ビスピニルスルホニアセトアミド)エタン0.3g、水64g添加して表面保護層とした。

【0129】

【化4】



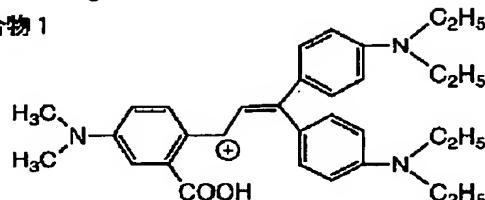
【0130】(6) 発色剤分散物の調製

酢酸エチル35gに対し、下記化合物1、2をそれぞれ2.5g、7.5g添加して攪拌して溶解した。その液にあらかじめ溶解したポリビニルアルコール10重量%溶液を50g添加し、5分間ホモジナイザーで攪拌した。その後、酢酸エチルを脱溶媒で揮発させ、最後に水で希釈し、発色剤分散物を調製した。

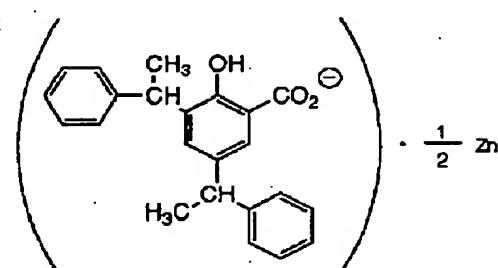
【0131】

【化5】

10 化合物1



化合物2

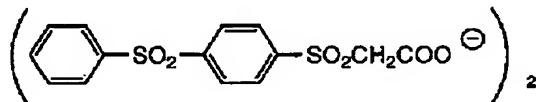
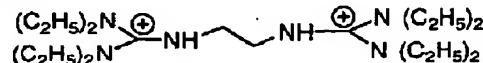


【0132】(7) バック面塗布液の調製

ポリビニルアルコール30gに対し、先に調製した発色剤分散物50g、下記化合物20g、水250gおよびシリデックスH121(洞海化学社製真球シリカ、平均サイズ12μm)1.8gを添加してバック面塗布液とした。

20 【0133】

【化6】



【0134】(8) 乳剤層塗布サンプルの作成

40 上記のよう調製した乳剤層塗布液を、青色染料で色味付けした175μmポリエチレンテレフタレート支持体上に銀が1.9g/m²となるように塗布した後、乳剤層塗布層上に乳剤面保護層塗布液をゼラチンの塗布量が1.8g/m²となるように塗布した。乾燥後、乳剤層と反対の面上にバック面塗布液を660nmの光学濃度0.7となるように塗布し、塗布サンプルNo.1~11を作成した。乳剤層に用いたバインダーの平衡含水率は以下のようにして求めたものである。

【0135】<平衡含水率>乳剤層に用いたポリマーの50 溶液(または分散液)をガラス板上に塗布して50℃で

1時間乾燥して厚さ約100μのポリマーモデル膜を得た。このようにして得られたポリマーモデル膜をガラス板から剥離して25℃60%RH下の雰囲気で3日間調湿して重量(W_1)を測定した。ついでポリマーモデル膜を25℃真空中に3日間置いた後すばやく重量のわかっている秤量ビンに入れて重量($W_2 = W_1 - W_3$)を測定した(ただし W_1 はポリマーモデル膜と秤量ビンの重量、 W_3 は秤量ビンの重量)。 W_1 、 W_2 を用い以下の式で含水率を求めた。

$$25^\circ\text{C} 60\% \text{RH} \text{における平衡含水率} = \{ (W_1 - W_3) / W_1 \} \times 100 (\%)$$

【0136】(9) 塗布サンプルの評価

(写真性能の評価) 647nmのKrレーザーを備えたレーザー感光計(最大出力500mW)で法線に対して30度の斜度で露光量を変化させながら塗布サンプルを露光した後、塗布サンプルを120℃で20秒間熱現像処理し、得られた画像の濃度を測定した。得られたデータを、露光量の対数(log E)を横軸にとり、散乱光写真濃度(D)を横軸にとって写真特性曲線を作成した。特性曲線上の光学濃度 $D = 1.2$ における接線の傾き(この接線と横軸のなす角を θ とするときの $\tan \theta$)をガンマ値(G)、また光学濃度の最大値を D_{max} として表1に示した。

【0137】(銀色調の評価) 得られたサンプルの画像部の銀色調を目視で評価した。

【0138】(光照射画像保存性の評価) 写真性能評価と同様に露光現像した感光材料のサンプルを、直接日光の当たるガラス窓の内側に張り付け、1ヶ月間放置した後の画像の様子を下記の基準で目視評価した。

サンプル No.	ハロゲン化銀粒子 No.	写真性能		現像銀 色調	熱現像 ムラ	画像保存性		備考
		階調(G)	D_{max}			光照射	暗熱	
1	A	3.5	3.5	赤味	2	×	×	比較例
2	B	4.2	4.8	赤味	2	△	×	比較例
3	A+B	3.8	4.2	黄味	3	△	×	比較例
4	A+B	3.0	3.9	黄味	3	△	△	比較例
5	A+B	2.5	3.7	黒	4	○	○	本発明
6	A+B	2.2	3.5	黒	4	○	◎	本発明
7	A+B	1.5	3.2	黒	5	◎	◎	本発明
8	C	3.8	3.5	赤味	2	△	×	比較例
9	A+C	3.2	3.5	黄味	3	△	×	比較例
10	A+C	2.5	3.5	黒	4	○	○	本発明
11	A+C	1.5	3.5	黒	5	○	◎	本発明

【0143】

【発明の効果】本発明によれば、熱現像ムラが少なく、色調が良好であるなど、単位面積当たりの写真特性の変

化が少なく、画像保存性に優れた感光性熱現像材料が得られる。

◎…ほとんど変化がみられない。

○…わずかに色調変化があるが気にならない。

△…画像部分変色があるが実用的に許容される。

×…最低濃度(D_{min})が変色し、画像部も変色および濃度変化大きく不可。

【0139】(暗熱画像保存性の評価) 写真性評価と同様に露光現像した感光材料のサンプルを、遮光した条件下で40℃で1ヶ月間放置した後の画像の様子を下記の基準で目視評価した。

10 ◎…ほとんど変化がみられない。

○…わずかに色調変化があるが気にならない。

△…画像部分変色があるが実用的に許容される。

×…最低濃度(D_{min})が変色し、画像部も変色および濃度変化大きく不可。

【0140】(熱現像ムラの評価) 塗布サンプルを3.5cm×4.3cmの大きさで準備し、写真性評価で用いたレーザー感光計を使用して光学濃度が1.2になるように出力を調整してサンプル全体を均一に露光した後、塗布サンプルを120℃で20秒間熱現像処理し得られた画像

20 について濃度ムラを目視で5段階評価した。4以上が実用上許容できるレベルであり、3以下が実用不可なレベルとした。

【0141】評価結果を表1に示した。表1からも明らかなように、本発明に対応する試料No.5~7およびNo.10、11は熱現像ムラが少なく、色調および画像保存性に優れることが理解される。

【0142】

【表1】

表 1